

JP2002-308914A (Translation-in-part)

Title of the invention:

PROCESS FOR PREPARING FLUORINE-CONTAINING  
POLYMER LATEX

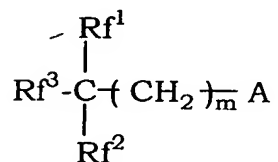
Application No.: 118566/2001

Filed on: April 17, 2001

Abstract

There is provided a process for preparing a fluorine-containing polymer latex providing a fluorine-containing polymer material being excellent in characteristics of a powder and mechanical properties of a molded article which are equal to those of conventional materials.

The preparation process of a fluorine-containing polymer latex comprises emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin solely or a fluorine-containing olefin and other monomer in an aqueous medium in the presence of at least one of fluorine-containing surfactants represented by the formula (I):



wherein A is a carboxylic acid or its salt or a sulfonic acid or its salt; Rf<sup>1</sup>

and  $Rf^2$  are the same or different and each is fluorine atom or  $CF_3$ ;  $Rf^3$  is a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms; m is an integer of from 1 to 10. There are also provided a fine powder and aqueous dispersion obtained therefrom.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-308914

(P2002-308914A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 2/26		C 0 8 F 2/26	Z 4 D 0 7 7
C 0 7 C 53/21		C 0 7 C 53/21	A 4 F 0 7 0
309/06		309/06	4 H 0 0 6
C 0 8 F 14/26		C 0 8 F 14/26	4 J 0 1 1
			4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-118566 (P2001-118566)

(22) 出願日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号

梅田センタービル

(72) 発明者 清水 哲男

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 浅野 道男

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素重合体ラテックスの製造方法

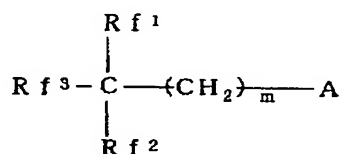
(57) 【要約】

液。

【課題】 従来品に比して粉体特性や成形品の機械的特性に遜色のない優れた含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供する。

【解決手段】 式(I)：

【化1】

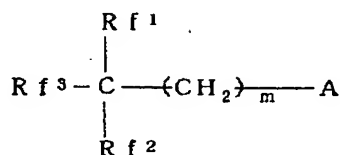


(式中、Aはカルボン酸もしくはその塩またはスルホン酸もしくはその塩；R f<sup>1</sup>およびR f<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれもフッ素原子またはC F<sub>3</sub>；R f<sup>3</sup>は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基；mは1～10の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法、それから得られるファインパウダーおよび水性分散

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)：

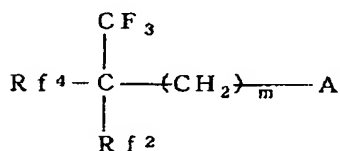
【化1】



(式中、Aはカルボン酸もしくはその塩またはスルホン酸もしくはその塩；R f<sup>1</sup>およびR f<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれもフッ素原子またはCF<sub>3</sub>；R f<sup>3</sup>は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基；mは1～10の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法。

【請求項2】 前記含フッ素界面活性剤が、式(II)：

【化2】



(式中、A、R f<sup>2</sup>およびmは前記と同じ。R f<sup>4</sup>は炭素数1～5の直鎖状または炭素数3～7の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基)で示される界面活性剤である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記式(I)または(II)で示される含フッ素界面活性剤において、Aがカルボン酸またはその塩である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 前記含フッ素オレフィンがテトラフルオロエチレンであり、得られる含フッ素重合体がポリテトラフルオロエチレンである請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を水性媒体に対して0.001～0.5重量%の量で重合開始時に添加して乳化重合を開始する請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスから含フッ素重合体粒子を凝析または凝集して得られる含フッ素重合体粉末。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法で得られた一次粒子径が0.08～0.27μmのポリテトラフルオロエチレン粒子を含む水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の含フッ素界面活性剤の存在下に水性媒体中で含フッ素オレフィンを乳化重合する含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、含フッ素オレフィンをモノマーとして水性分散液中で乳化重合して含フッ素重合体ラテックスを製造する場合、重合系に界面活性剤(乳化剤)を存在させることが必須であり、各種の界面活性剤が提案され使用されている。

【0003】こうした界面活性剤が、得られる含フッ素重合体の種々の特性、たとえば粉体特性や成形品の機械的特性に影響を及ぼすことが知られている(特開昭52-52984号公報、特開昭57-164199号公報、特開平11-246607号公報、特開平11-512133号公報など)。

【0004】

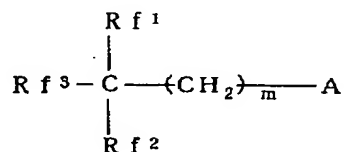
【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の含フッ素界面活性剤を使用して、含フッ素オレフィンの乳化重合を行なうことにより、汎用の乳化剤を使用して得られる重合体と比べて粉体特性や成形品の機械的特性において遜色のない含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、式(I)：

【0006】

【化3】

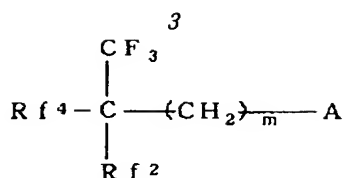


【0007】(式中、Aはカルボン酸もしくはその塩またはスルホン酸もしくはその塩；R f<sup>1</sup>およびR f<sup>2</sup>は同じかまたは異なりいずれもフッ素原子またはCF<sub>3</sub>；R f<sup>3</sup>は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基；mは1～10の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0008】この含フッ素界面活性剤として好ましいものは、式(II)：

【0009】

【化4】



【0010】（式中、A、Rf<sup>2</sup>およびmは前記と同じ。Rf<sup>4</sup>は炭素数1～5の直鎖状または炭素数3～7の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基）で示される界面活性剤である。

【0011】また、Aがカルボン酸またはその塩であるものが好ましい。

【0012】乳化重合に供する含フッ素オレフィンとしてはテトラフルオロエチレン（TFE）が好ましくあげられ、TFEの単独重合体であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ラテックスの製造に好適である。

【0013】なお、本発明でいうPTFEには、TFEの単独重合体のみならず、熔融流動性を付与しない程度の少量の他の共単量体を共重合させて変性した変性PTFEも含む。この共単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、パーフルオロ（アルコキシビニルエーテル）トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどがあげられる。共単量体の共重合割合はその共単量体の種類によって異なるが、共単量体としてたとえばパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）またはパーフルオロ（アルコキシビニルエーテル）を用いる場合には、通常2重量%まで、好ましくは0.01～1重量%の量で共重合させればよい。

【0014】前記含フッ素界面活性剤の添加は、PTFEの重合の場合は重合開始時に、水性媒体に対し0.001～0.5重量%、好ましくは0.01～0.3重量%添加することが、得られるPTFE粒子の一次粒子径を小さく、たとえば0.08～0.27μm、好ましく\*

\*は0.1～0.24μmとできる点で好ましい。

【0015】本発明はまた、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスから含フッ素重合体粒子を凝析または凝集して得られる含フッ素重合体粉末（いわゆる、「ファインパウダー」）にも関する。

【0016】さらに本発明は、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮または分散安定化处理して得られる含フッ素重合体水性分散液、特に一次粒子径が0.08～0.27μm、好ましくは0.1～0.24μmのPTFE粒子の水性分散液にも関する。

【0017】

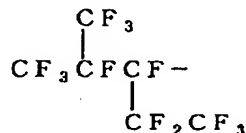
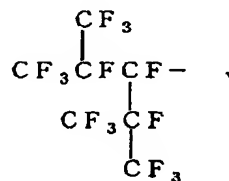
【発明の実施の形態】本発明は、前記式(I)、さらには式(II)で示される特定の含フッ素界面活性剤を使用する点に特徴がある。

【0018】前記式(I)および式(II)におけるAは親水性基であり、具体的には、COOH、SO<sub>3</sub>Hのほか、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはNR<sub>2</sub>（RはC<sub>1</sub>H<sub>2x+1</sub>（x=0～5の整数））で示されるアミン塩もしくは低級アルキルアミン塩が好ましい。特に、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。また、Rf<sup>1</sup>とRf<sup>2</sup>のいずれか一方はCF<sub>3</sub>であることが好ましく、特に両方ともCF<sub>3</sub>であることが好ましい。Rf<sup>3</sup>としては式(II)に示されるRf<sup>4</sup>であることが好ましい。

【0019】また、式(II)におけるmは1～10の整数であり、好ましくは2～8、特に好ましくは3～6である。Rf<sup>4</sup>は炭素数1～5、好ましくは炭素数3～5の直鎖状のパーフルオロアルキル基、または炭素数3～7、好ましくは炭素数5～7の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基である。具体例としては、たとえば

【0020】

【化5】



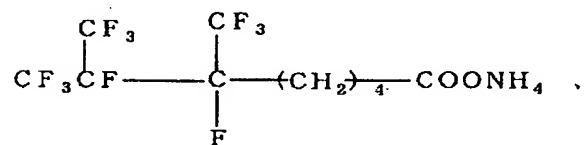
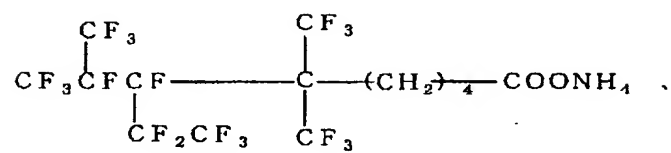
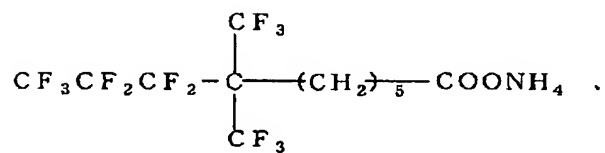
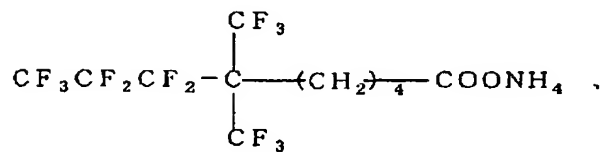
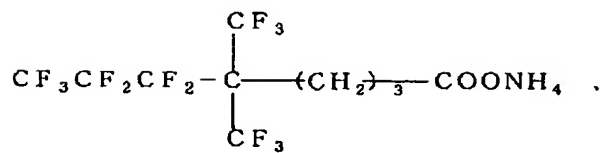
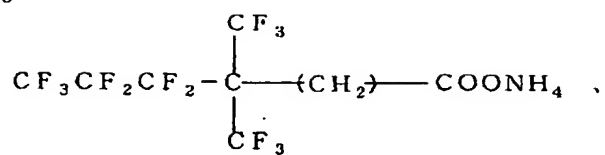
【0021】などがあげられる。

【0022】本発明で特に好ましい含フッ素界面活性剤としては、つぎのものが例示できるが、これらのみに限

定されるものではない。

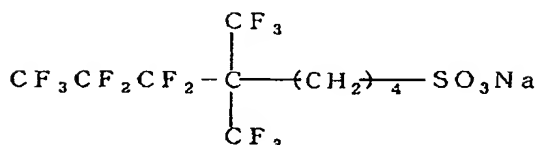
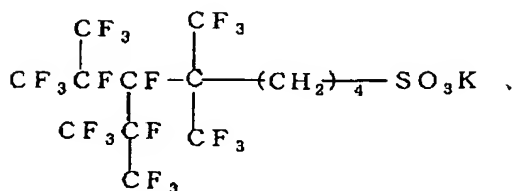
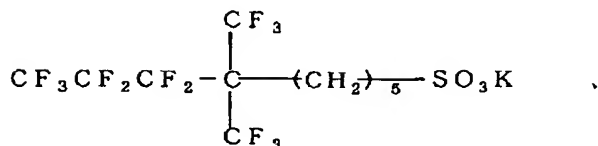
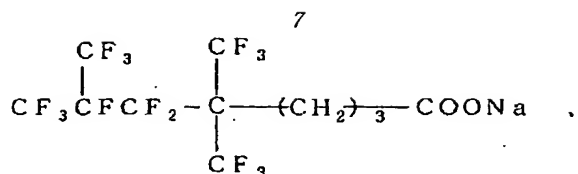
【0023】

【化6】



【0024】

【化7】



【0025】式(1)の含フッ素界面活性剤は、たとえば式(III)：

【0026】

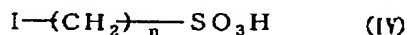
【化8】



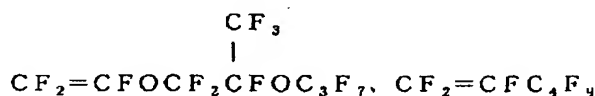
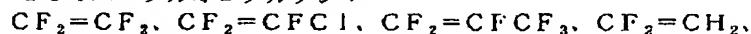
【0027】(式中、Rは低級アルキル基。mは前記と同じ)で示されるヨウ素含有カルボン酸エステル、または式(IV)：

【0028】

【化9】



【0029】(式中、mは前記と同じ)で示されるヨウ素含有スルホン酸に炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を有するフッ素化剤を作用させるか、該ヨウ素含有スルホン酸に炭素数4～13のパーフルオロアルケン\*



【0040】などが好ましくあげられる。

【0041】式(3)で示される単量体の具体例としては、たとえば $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2$

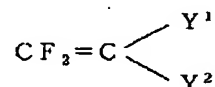
\*と反応させることにより合成することができる。その後、要すれば塩の形に誘導することもできる。

【0030】特に式(II)で示される含フッ素界面活性剤のうち $\text{Rf}^4$ が炭素数3、4、6または7のものは、前記式(III)または(IV)で示されるヨウ素含有化合物とヘキサフルオロプロパンの2量体または3量体を反応させればよい。

【0031】本発明の製造方法で重合する単量体である含フッ素オレフィンとしては、式(1)：

10 【0032】

【化10】

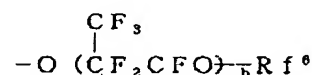


【0033】[式中、 $\text{Y}^1$ はF、Cl、Hまたは $\text{CF}_3$ ； $\text{Y}^2$ はF、Cl、H、 $\text{Rf}^5$ ( $\text{Rf}^5$ は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基)または

【0034】

【化11】

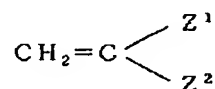
20



【0035】( $\text{Rf}^6$ は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、bは0または1～5の整数)で示される単量体、または式(2)：

【0036】

【化12】



30

【0037】[式中、 $\text{Z}^1$ はF、H、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルキル基； $\text{Z}^2$ はH、Cl、炭素数1～6のアルキル基または $-(\text{CF}_2)_d-\text{Z}^3$ (dは1～10の整数、 $\text{Z}^3$ はFまたはH)]で示される単量体などがあげられ、これらのうちの1種または2種以上が重合に供される。

【0038】式(2)で示される単量体の具体例としては

【0039】

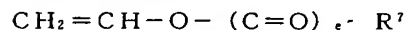
【化13】

$=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3-\text{H}$ などを好ましくあげることができる。

50

【0042】本発明においては、これらの含フッ素オレフィンを単独重合して、または含フッ素オレフィン同士を共重合して、さらにはエチレン性不飽和非フッ素単量体と共重合することができる。

【0043】エチレン性不飽和非フッ素単量体としては、たとえば式：

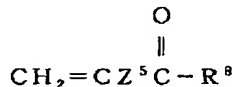


(式中、 $\text{R}^7$ は炭素数1~17の脂肪族基、炭素数3~17の脂環式基、炭素数1~20のフルオロアルキル基、 $e''$ は0または1である)で示されるアルキルビニルエーテルまたはビニルエステルがあげられ、具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、パーサチック酸ビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルエステルなどがあげられる。

【0044】さらに式：

【0045】

【化14】



【0046】(式中、 $\text{Z}^5$ はH、Cl、F、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3$ ； $\text{R}^8$ はH、Cl、F、炭素数1~17の脂肪族基、炭素数3~17の脂環式基または炭素数1~20のフルオロアルキル基)で表わされる化合物があげられ、具体例としては、イソブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル- $\alpha$ -フルオロアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロベンチル- $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 15-ノナコサフルオロペンタデシルアクリレート、オクチル- $\alpha$ -クロロアクリレート、オクタデシルアクリレートなどがあげられる。

【0047】また、式：



(式中、 $\text{Z}^6$ は塩素原子または炭素数1~8のアルコキシ基を示す)で示される化合物も使用でき、具体例としてはたとえばアリルクロライド、アリルメチルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリルオクチルエーテルなどがあげられる。

【0048】またそのほかに、スチレンおよびスチレン誘導体、マレイン酸ジアルキルエステル類などもあげられる。

【0049】さらにまた、水酸基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、チオール基などのW O 9 5 / 3 3 7 8 2号パンフレット記載の官能基を有する含フッ素または非フッ素単量体も共重合可能である。

【0050】本発明で得られる含フッ素重合体の好ましい構造は、含フッ素オレフィンとしてテトラフルオロエチレン(TFE)またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)を主成分とするものとフッ化ビニリデン(VdF)を主成分とするものの2つに大別できる。すなわち、その第1のグループは、TFEまたはCTFEを必須成分とし、さらに必要に応じて前記他の共重合可能な単量体を共重合してえられる含フッ素重合体である。

【0051】前記の重合体において他の共重合可能な単量体として特に好ましいものは、VdF、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ヘキサフルオロイソブテン、

式：

【0052】

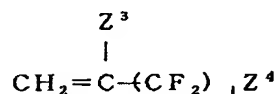
【化15】



【0053】(式中、 $\text{R}^9$ は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基； $j$ は0または1~5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類および式：

【0054】

【化16】



【0055】(式中、 $\text{Z}^3$ はHまたはF； $\text{Z}^4$ はHまたはF； $i$ は1~10の整数)で示される含フッ素オレフィンおよびエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどが好ましい。

【0056】TFEまたはCTFEを主成分とする含フッ素重合体のさらに詳しい具体例としては、TFEの単独重合体(PTFE)、TFEとHFPとの共重合体(FEP)、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(10モル%以下)との共重合体(PFA)、TFEまたはCTFEとエチレン、さらに必要に応じて共重合可能な含フッ素オレフィンとの共重合体(E(C)TFE)、TFEとプロピレンを共重合したエラストマー状の共重合体、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(15モル%以上)を共重合したエラストマー状の共重合体などが好ましくあげられる。

【0057】そのなかでのPFA系共重合体としては、詳しくはTFE 95~99.7モル%と式：



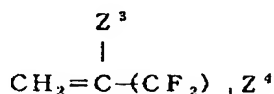


(式中、Rf<sup>10</sup>は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロビニルエーテル0.3～5.0モル%の共重合体が好ましい。

【0058】またE(C)TFE系共重合体としては、TFEまたはCTFE30～70モル%、エチレン30～70モル%、および必要に応じて使用する第3成分の含フッ素オレフィン0～15モル%の共重合体が好ましい。第3成分としての含フッ素オレフィンとしては、

【0059】

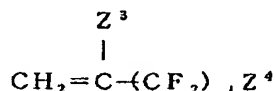
【化17】



【0060】(式中、Z<sup>3</sup>はHまたはF；Z<sup>4</sup>はHまたはF；iは1～10の整数)で示される含フッ素オレフィン、パーフルオロビニルエーテル類、HFP、ヘキサフルオロイソブチレンなどが用いることができ、とくに

【0061】

【化18】



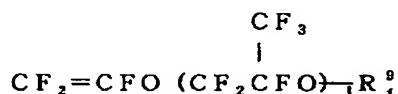
【0062】(Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>およびiは前記と同じ)、ヘキサフルオロイソブチレンなどが好ましい。

【0063】TFEを主成分とするエラストマー状の共重合体の1つは、TFEが40～70モル%およびプロピレン30～60モル%からなる共重合体である。また、これらの他に共重合可能な成分たとえば、VdF、HFP、CTFE、パーフルオロビニルエーテル類などを20モル%以下含むこともできる。

【0064】もう1つのエラストマー状重合体は、TFEとパーフルオロビニルエーテル類とからなる重合体であって、TFE40～85モル%、式：

【0065】

【化19】



【0066】(式中、Rf<sup>9</sup>は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基；jは0または1～5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類15～60モル%の重合体である。

【0067】本発明の製造方法で製造する好ましい含フッ素重合体の第2のグループは、VdFを主成分とする重合体である。

【0068】すなわち、VdFを必須成分とし、さらに必要に応じて他の単量体を共重合してえられる共重合体であって、VdFを40モル%以上含有する含フッ素重合体である。

【0069】このVdF系重合体において他の共重合可能な単量体としては、TFE、CTFE、HFP、ヘキサフルオロイソブテンおよびパーフルオロビニルエーテル類などが好ましい具体例である。

【0070】VdFを主成分とする含フッ素重合体の具体例として、VdFの単独重合体(PVdF)、VdFとTFEとの共重合体、VdFとHFPとの共重合体、VdFとTFEとHFPとの共重合体、VdFとTFEとCTFEとの共重合体などが好ましくあげられる。

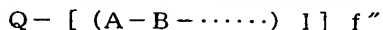
10 【0071】また、VdFを主成分とするこれらの含フッ素重合体は、共重合するほかの単量体成分の有無、種類や組成比を種々選択することにより樹脂状またはエラストマー状の重合体とすることができる。

【0072】そのなかでも好ましい樹脂状のVdF系重合体の具体例としては、VdF/TFE(50～99/1～50モル%比)共重合体、VdF/TFE/HFP(45～99/0～45/1～10モル%比)共重合体、VdF/TFE/CTFE(50～99/0～30/1～20モル%比)共重合体などがあげられる。

20 【0073】また、VdF系共重合体でエラストマー状となる組成範囲の具体例として、VdFが40～90モル%、TFEが0～30モル%、HFPが10～50モル%の共重合体が好ましくあげられる。

【0074】さらに含フッ素重合体の具体例として、特公昭61-49327号公報に記載されているような含フッ素セグメント化ポリマーも含まれる。

【0075】この含フッ素セグメント化ポリマーとは、基本的に、炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基ならびに該ヨウ素原子と該残基間に介在する少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである)を必須構成成分としてなる。換言すれば、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである)からなる連鎖と、その両端に存在する炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分としてなるものである。すなわち、含フッ素セグメント化ポリマーの典型的構造は次式：



【式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである)、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、f''はQの結合手の数を表わす】で表わすことができる。

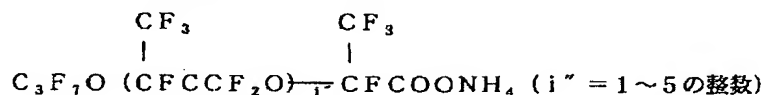
50 【0076】本発明で得られる含フッ素重合体の分子量

は、重合体の種類、用途、使用方法により、好適な範囲が異なりとくに限定されないが、たとえば成形用途では、一般的には、含フッ素重合体自身の機械的強度の点からあまり低いのは好ましくなく、通常数平均分子量として2000以上、とくに5000以上程度が好ましい。また、成形性の点からあまり高いのは好ましくなく通常100000以下、とくに75000以下程度が好ましい。

【0077】さらにまた、含フッ素重合体の具体例のなかで前記のTFEを主成分とする樹脂状の共重合体、たとえばPFA、FEP、ETFEのような熔融加工が可能な含フッ素重合体のばあい、そのメルトフロー値は含フッ素重合体の種類によっては定められた測定温度（たとえばPFA、FEPでは372℃、ETFEでは300℃）、荷重（たとえば7kg）において、 $0.01 \times 10^{-2} \sim 50 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、好ましくは $0.05 \times 10^{-2} \sim 25 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ 、とくに好ましくは $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ ml/sec.}$ である。

【0078】また、TFEを主成分とするエラストマー状の重合体、VdFの単独重合体およびVdF、TFE、HFPまたはCTFEの1種以上からなる樹脂状またはエラストマー状の重合体などのようなDMFやTHFなどの溶剤に可溶な含フッ素重合体の場合、たとえばGPCによるポリスチレン換算の分子量測定値で、数平均分子量が2000～100000、好ましくは5000～75000、とくに好ましくは10000～50000のものである。

【0079】また、TFEの単独重合体（PTFE）の場合、オリゴマー状のものから通称低分子量PTFEと呼ばれている分子量2000～100万程度のもの、さ\*



【0085】のなどの含フッ素エーテル系乳化剤などを併用してもよい。またハイドロカーボン系のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の界面活性剤も併用できる。

【0086】さらに必要に応じて、公知の連鎖移動剤、pH緩衝剤、pH調整剤などを使用することもできる。

【0087】連鎖移動剤としては、たとえばイソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、tert-ブタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、フルオロカーボンヨウ化物（たとえば $\text{CF}_2\text{I}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{I}$ 、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ など）などを用いることができる。

【0088】本発明の乳化重合条件は、目的とする含フッ素重合体の種類や組成、重合開始剤などによって適宜選択され、通常反応温度は-20℃～150℃、好まし

\*らに熔融加工できないような高分子量体を含む。高分子量PTFEの場合の分子量は特定できないがおおよそ100万～1000万、最大2000万程度ものまで製造できる。

【0080】本発明の含フッ素重合体ラテックスは、乳化重合法で製造する。

【0081】乳化重合で使用される開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩などがあげられる。また、公知の油性開始剤も同様に使用できる。

【0082】本発明の特徴は、乳化重合時の界面活性剤（乳化剤）として前記式(I)、さらには式(II)の含フッ素界面活性剤を使用する点にある。使用量は重合溶媒（水性媒体）に対し、合計添加量で0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%程度である。ただ、後述するように、一次粒径の小さなPTFE粒子を得る場合には、添加時期および添加量を調整することが望ましい。

【0083】この特定の界面活性剤に加えて、要すれば、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム、式：

【0084】

【化20】

くは5～100℃、重合圧力は10MPaG以下、好ましくは5MPaG以下である。

【0089】また本発明の含フッ素重合体ラテックスの製造において各成分（特に単量体、開始剤、連鎖移動剤の各成分）についての重合槽への仕込み方法に、特に制限はなく、使用される各種成分の全量を重合の最初から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行なってもよい。

【0090】本発明の製造方法で得られる含フッ素重合体ラテックスは、数平均粒子径が約0.01～1μm、好ましくは0.05～0.7μmの含フッ素重合体粒子を約10～40重量%、好ましくは20～40重量%の濃度で含むラテックス（水性乳濁液）であり、粒子の分散乳化状態は安定したものである。

【0091】本発明はまた、本発明の製造方法で得られ

た含フッ素重合体ラテックスを凝析または凝集させて含フッ素重合体粒子を回収し乾燥して得られる含フッ素重合体粉末に関し、さらには小粒径のPTFEファインパウダーに関する。

【0092】本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体粒子は、PTFEの乳化重合における汎用乳化剤であるパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどを単独で使用する得られた重合体粒子と比較して、一次粒子径が小さいものが得られる。したがって、この一次粒子径の小さな含フッ素重合体粒子を凝集乾燥して得られる粉末は

【0093】PTFE粒子の一次粒子径が小さい、特に0.08~0.27 $\mu$ m、好ましくは0.1~0.24 $\mu$ mのPTFEラテックスを得るには、本発明で使用する特定の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を0.001~0.5重量%（対水性媒体）、好ましくは0.01~0.3重量%（対水性媒体）の量で重合開始時に水性媒体に添加しておき、乳化重合を開始させることが望ましい。重合開始時に他の界面活性剤、たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどを併用してもよいが、一次粒子径を小さくするためには、重合開始時に前記特定の含フッ素界面活性剤の1種を単独で、または2種以上を混合して使用することが好ましい。重合を開始した後は、粒子径の調整や分散安定性を維持するために、さらに特定の含フッ素界面活性剤や他の界面活性剤（たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなど）を追加してもよい。

【0094】また、水素はPTFEの重合系において公知の連鎖移動剤であることから、得られる重合体の分子量を低下させる可能性が考えられるが、本発明の特定の含フッ素界面活性剤を使用して製造されたPTFEファインパウダーは、汎用の界面活性剤、たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムを使用して得られた重合体と比較しても、使用上の特性において遜色のない成形体を提供することができる。

【0095】凝析または凝集は、従来公知の方法をそのまま採用できる。たとえば、ラテックスに攪拌下に凝析剤（凝集剤）を添加して凝析（凝集）させる方法、ラテックスを凍結・解凍することにより凝析させる方法（凍結凝析法）、ラテックスを機械的に高速攪拌することのみにより凝析させる方法（機械凝析法）、細いノズルからラテックスを噴出させると同時に水を蒸発させる方法（スプレー凝析法）などが好ましく採用される。要すれば、凝集助剤を添加してもよい。乾燥は室温で放置してもよいし、250℃までの加熱状態で乾燥させてもよい。

【0096】本発明はさらに、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮するか、または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液、いわゆるディスパージョンにも関する。

【0097】濃縮方法としては公知の方法が採用され、用途（たとえば水性分散型塗料、電極用結着剤、電極用撥水剤など）に応じて、濃度40~60重量%に濃縮される。濃縮によりディスパージョンの安定性が損なわれることがあるが、その場合はさらに分散安定剤を添加してもよい。そうした分散安定剤としては、本発明で使用する前記界面活性剤や、その他の各種の界面活性剤を添加してもよい。好ましい分散安定剤としてはポリオキシアルキルエーテルなどの非イオン性界面活性剤、特にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（たとえばユニオンカーバイド社製のトライトンX-100（商品名））、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（日本油脂（株）製のディスパノールTOC（商品名））、ポリオキシエチレンプロピルトリデシルエーテルなどのポリオキシエチレンエーテル類があげられるが、これらのみに限定されるものではない。

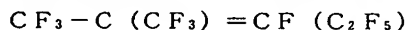
【0098】また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフの長い含フッ素重合体水性分散液に調製することもできる。使用する分散安定剤は前記と同じものがあげられる。

【0099】

【実施例】つぎに本発明を合成例および実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0100】合成例1

ガラス製容器にヘキサフルオロプロペン2量体：

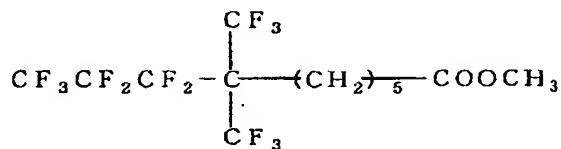


を28g、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルを30g、CsFを17.5gおよびジメチルフラン（DMF）を75ml入れ、40分間加熱還流して反応を進めた。反応終了後、水を添加し、クロロホルムで抽出した後、水洗する。その後、無水塩化カルシウムを加えて脱水した後クロロホルムを留去して、液状物を15g得た。

【0101】この液状物は、ガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS：パーキンエルマー社製のターボマス）およびNMR（ブルガー社製のAC300P）による分析の結果、式：

【0102】

【化21】

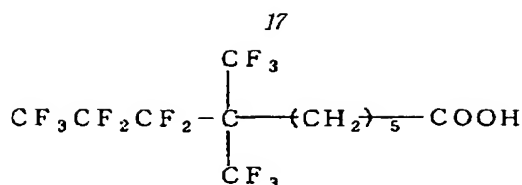


【0103】で示される含フッ素化合物（以下、「化合物A」という）であることを確認した。

【0104】ついで化合物A15gをメタノール中で水酸化ナトリウムにより加水分解し、精製後、式：

【0105】

【化22】

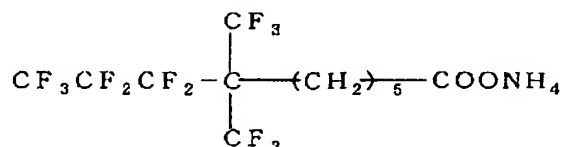


【0106】で示される遊離の含フッ素カルボン酸（以下、「化合物B」という）の白色粉末を得た。

【0107】さらに化合物Bを水に溶解し、アンモニア水溶液中で中和することにより、式：

【0108】

【化23】



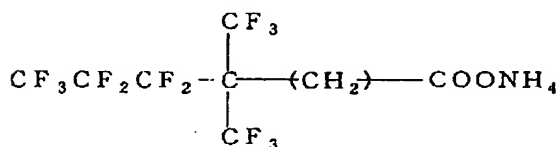
【0109】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物C」という）を12g得た。

【0110】合成例2

合成例1において、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルに代えて  $\text{I}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$  を使用したほかは同様にして反応を行ない、式：

【0111】

【化24】



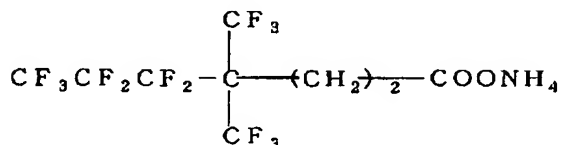
【0112】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物D」という）を13.1g得た。

【0113】合成例3

合成例1において、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルに代えて  $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$  を使用したほかは同様にして反応を行ない、式：

【0114】

【化25】



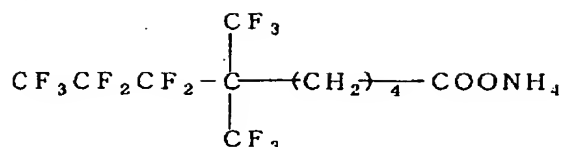
【0115】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物E」という）を14.8g得た。

【0116】合成例4

合成例1において、 $\omega$ -ヨードヘキサン酸メチルに代えて  $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$  を使用したほかは同様にして反応を行ない、式：

【0117】

【化26】



【0118】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物F」という）を11.4g得た。

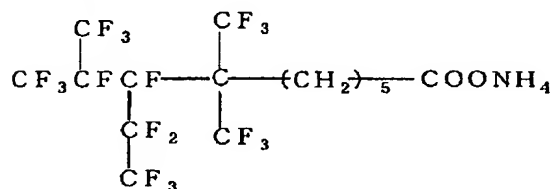
【0119】合成例5

合成例1において、ヘキサフルオロプロペン2量体に代えてヘキサフルオロプロペン3量体：

$\text{CF}_3-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$  を使用したほかは同様にして反応を行ない、式：

【0120】

【化27】



【0121】で示される含フッ素カルボン酸のアンモニウム塩（以下、「化合物G」という）を15.5g得た。

【0122】実施例1

6リットル容のステンレススチール製の攪拌機付きオートクレープに脱イオン水3リットル、合成例3で合成した化合物Eを濃度600ppmとなるように添加し、開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）を20ppmの濃度になるように入れた。オートクレープ内を充分窒素置換した後、TFEを重合系が0.78MPaなるまで圧入し、70℃まで加熱して重合を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するのでTFEを追加圧入して重合圧力を0.78MPaに保った。重合開始16時間後にTFEを放出して重合を停止し、本発明のPTFEラテックスを得た（濃度：20.2重量%）。このラテックス中のPTFE粒子（1次粒子）の数平均粒子径は220nmであった。

【0123】得られたPTFEラテックスを固形分濃度12~13重量%に水で希釈した後機械的に攪拌して凝集し、回収後、130℃にて18時間乾燥して本発明のPTFEファインパウダーを得た（標準比重：2.22）。

【0124】このPTFEファインパウダーを成形助剤（出光石油化学（株）製のIP1620（商品名））と混合してペースト化し、ペースト押出成形に供した。ペースト押出はつぎの条件で行なった。押出機：（株）島津製作所製のオートグラフ。

リダクション比 (R/R) : 100

【0125】得られた押し成形物を 380℃で5分間加熱焼成して成形品とした。

【0126】なお、各物性の測定法はつぎのとおりである。

標準比重: ASTM D1457-69に準じて水没法により測定する。測定試料は、金型(25mmφ)に含フッ素重合体粉末12gを充填し、20MPaの荷重を掛け2分間保持することにより作製する。

含フッ素重合体ラテックスの一次粒子径: 乳化重合後の含フッ素重合体(PTFE)粒子ラテックスを固形分濃度0.15重量%に水で希釈し、この希釈した水性分散液の単位長さに対する550nmの投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真から定方向径を測定して決定した数基準長さ平均粒子径とをプロットして作成した検量線を用い、各試料について測定した上記透過率(550nm)の値から一次粒子径を決定する。

#### 【0127】実施例2

化合物Eの初期添加量を200ppmとし、PTFE得量が4.3重量%となった時点からパーフルオロオクタン酸アンモニウム(濃度2ppm水溶液を連続して添加(連続添加の合計量: 500ppm)しながら13時間重合したほかは実施例1と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度: 30.2重量%)を製造した。

【0128】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0129】実施例3

6リットル容のステンレススチール製の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水3リットル、合成例3で合成した化合物Eを濃度600ppmとなるように添加し、開始剤として過硫酸アンモニウム(APS)を20ppmの濃度になるように入れた。オートクレーブ内を充分窒素置換した後、TFEを重合系が0.78MPaなるまで圧入し、70℃まで加熱して重合を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するのでTFEを追

加圧入して重合圧力を0.78MPaに保った。重合開始19時間後にTFEを放出して重合を停止し、本発明のPTFEラテックスを得た(濃度: 25.1重量%)。このラテックス中のPTFE粒子(1次粒子)の数平均粒子径は230nmであった。

【0130】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0131】比較例1

実施例1において、界面活性剤として化合物Eに代えてパーフルオロオクタン酸アンモニウム(PFOA)を1000ppm添加し、重合時間を8時間としたほかは実施例1と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度: 20.1重量%)を製造した。

【0132】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0133】比較例2

実施例2において、初期添加の界面活性剤として化合物Eに代えてパーフルオロオクタン酸アンモニウムを用い、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの初期添加量を100ppmとし、PTFE得量が4.3重量%となった時点からパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度2ppm水溶液を連続して添加(連続添加の合計量: 500ppm)しながら11時間重合したほかは実施例2と同様にして重合し、PTFEラテックス(濃度: 30.1重量%)を製造した。

【0134】ついで実施例1と同様にして凝集処理し、PTFEファインパウダーを得、さらに実施例1と同様にしてペースト押出成形し焼成して焼成PTFE成形品を作製した。これらのPTFEファインパウダーの物性を実施例1と同様にして調べた。結果を表1に示す。

#### 【0135】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
含フッ素オレフィン 界面活性剤	TFE	TFE	TFE	TFE	TFE
種類	化合物E	化合物E +PFOA	化合物E	PFOA	PFOA
濃度 (ppm)	600	200+500	600	1000	200+500
反応時間 (時間)	16	13	8	11	19
含フッ素重合体ラテックス					
重合体濃度 (重量%)	20.2	30.2	25.1	20.1	30.1
1次平均粒子径 (nm)	220	235	230	280	290
標準比重	2.22	2.20	2.20	2.22	2.21

PFOA: パーフルオロオクタン酸アンモニウム

なお、実施例2および比較例2ではPFOAを500ppm追加した。

## 【0136】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、パーフルオロオクタン酸アンモニウムなどの従来の汎用含フッ素界面活性剤を使用した場合に比して一次粒子径の小さい重

合体粒子、特にPTFE粒子のラテックスが得られる。このものは分散安定性や機械的分散性においても従来の汎用乳化剤を用いて製造したものに比しても遜色のないものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード\* (参考)

C 0 8 J 3/03

C 0 8 J 3/16

C E W

3/075

B 0 1 F 17/00

3/16

C E W

C 0 8 L 27:12

// B 0 1 F 17/00

C 0 8 J 3/03

C 0 8 L 27:12

(72) 発明者 笠井 俊二

F ターム (参考) 4D077 AB14 AC01 BA03 BA14 CA12

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン

CA13 DC26X DC59X DC72X

工業株式会社淀川製作所内

4F070 AA23 AA24 DA39

(72) 発明者 市川 賢治

4H006 AA01 AB68 BM10 BM71 BS10

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン

4J011 KA02 KA04 KB29

工業株式会社淀川製作所内

4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA06Q

AB02Q AC02Q AC21P AC22P

AC22Q AC24P AC24Q AC26P

AC27P AC27Q AC31P AE02Q

AE03Q AE04Q AE09Q AE13Q

AE39P AG02Q AG04Q AG06Q

AG24Q AL02Q AL03Q AL08Q

AL24Q AL26Q AL34Q BA08Q

BB07Q BB12Q BB18Q BC04Q

CA01 CA04 FA20 GC16